

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 141.521

Classification internationale :



Détergent pour machines à laver.

Société dite : HENKEL & C<sup>ie</sup>, G. M. B. H. résidant en République Fédérale d'Allemagne.Demandé le 28 février 1968, à 10<sup>h</sup> 45<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 8 avril 1969.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 20 du 16 mai 1969.)

(Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 1<sup>er</sup> mars 1967, sous le n° H 61.979, au nom de la demanderesse.)

L'invention concerne un détergent peu moussant à action adoucissante et pouvant servir dans les machines à laver à tambour.

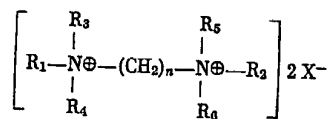
Comme on le sait, dans les machines à laver modernes où les matières textiles sont lavées avec un mouvement constant ou une forte action mécanique, on peut seulement utiliser des détergents qui se distinguent par un faible pouvoir moussant. Mais cette action mécanique intense, en l'absence d'un coussin de mousse amortisseur, a pour effet de « durcir » sensiblement les matières textiles, en particulier lorsqu'elle est fréquemment répétée. On peut faire disparaître ces modifications nuisibles en appliquant au linge, le plus souvent dans le dernier bain de rinçage, un traitement secondaire par un agent d'avivage qui contient habituellement des composés cationiques à poids moléculaire élevé. Cependant, beaucoup de ménagères trouvent que ce traitement secondaire est compliqué et fastidieux car il faut surveiller constamment le déroulement du processus entièrement automatique de lavage et l'arrêter au moment correct pour pouvoir ajouter l'agent d'avivage. En particulier, dans les machines à laver où le processus de lavage, de rinçage et d'essorage est programmé à l'avance et ne doit pas être interrompu, l'utilisateur n'a souvent pas la possibilité d'introduire au moment correct l'agent de traitement secondaire.

On a déjà proposé d'ajouter l'agent d'avivage au détergent afin d'obtenir simultanément le nettoyage et l'avivage. Mais les résultats obtenus n'ont pas donné satisfaction jusqu'à présent. En l'absence de substances détersives anioniques, l'addition de sels d'ammonium quaternaire à poids moléculaire élevé, notamment de ceux dont la molécule contient deux radicaux alcoyle à longue chaîne a pour effet de diminuer l'action détergente. En même temps, l'action d'avivage de ces composés est en grande partie supprimée par les sels de remplissage le plus sou-

vent contenus dans les détergents comme les pyrophosphates, polyphosphates, silicates, carbonates et glycolates de cellulose.

On connaît encore des détergents peu moussants qui, outre des substances détersives non ioniques, contiennent encore des composés cationiques surfactifs contenant un atome d'azote quaternaire. Ces agents peuvent contenir des alcalis détersifs, des phosphates anhydres, des composés peroxygénés, des stabilisants de composés peroxygénés et des additifs empêchant le grisaillement. Ces mélanges se distinguent par une faible tendance au moussage et un bon pouvoir détergent. Mais s'il est vrai que les matières textiles lavées régulièrement avec ces détergents présentent un toucher satisfaisant, l'action d'avivage ne répond pas aux conditions plus strictes exigées par des pièces de linge déjà rendues rêches par un lavage fréquent au moyen de détergents usuels à moussage inhibé. Par suite, on avait encore besoin de détergents peu moussants, doués d'une bonne action d'avivage.

L'invention a pour objet un détergent peu moussant, contenant des composés cationiques, des alcalis détersifs et éventuellement des substances détersives non ioniques et caractérisé par le fait que le constituant cationique est formé de composés bis-quaternaires répondant à la formule :



dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent des radicaux alcoyle contenant 8-24 atomes de carbone, R<sub>3</sub> à R<sub>6</sub> désignent des radicaux alcoyle contenant 1-8 atomes de carbone, n désigne des nombres entiers de 2 à 24 et 2 X<sup>-</sup> représente la quantité équivalente de

radicaux anioniques minéraux ou organiques, monovalents ou polyvalents.

Les radicaux  $R_1$  et  $R_2$  peuvent être à chaîne droite ou ramifiée, saturés ou non et éventuellement substitués par des halogènes ou des groupes OH. De préférence,  $R_1$  et  $R_2$  sont à chaîne droite et contiennent 12-20 atomes de carbone. Les radicaux  $R_3$  à  $R_n$ , qui peuvent également être à chaîne droite ou ramifiée, saturés ou non, contiennent de préférence 1 ou 2 atomes de carbone. Le nombre  $n$  des groupes méthylène est de préférence de 2 à 12. Le groupe anionique  $X^-$  ou  $2 X^-$  peut être constitué par un ion hydroxyle, un ion halogénure, un ion sulfate, un ion méthylsulfate, un ion acétate ou un autre radical acide minéral ou organique.

La préparation des composés bis-quaternaires se fait suivant des procédés connus, par exemple par alcoylation de diamines au moyen d'aldéhydes à faible poids moléculaire et d'acide formique suivant la réaction de Leuckart-Wallach. On obtient des diamines tétrasubstituées que l'on peut ensuite quaterniser en les faisant réagir sur des halogénures d'alcoyle à longue chaîne. La réaction de quaternisation doit être effectuée aussi complètement que possible, c'est-à-dire qu'au moins 75 % du composé cationique doivent être sous la forme d'un composé bis-quaternaire. La teneur des détergents en composés d'ammonium bis-quaternaire est de 2-60 % en poids, de préférence de 5-50 %.

Les détergents contiennent en outre des alcalis dits détersifs comme les pyrophosphates, tripolyphosphates, tétrapolyphosphates et phosphates plus fortement condensés ou les silicates, sous forme de sels alcalins, éventuellement des décolorants cédant de l'oxygène ou contenant du chlore actif comme les perborates, percarbonates et hypochlorites alcalins, l'acide cyanurique chloré et ses sels alcalins, ainsi que des sels neutres comme le silicate de magnésium et le sulfate de sodium. Ils peuvent contenir aussi des séquestrants, notamment des sels alcalins d'acides aminopolycarboxyliques, par exemple les sels de sodium de l'acide aminotriacétique ou de l'acide éthylènediamine - tétraacétique ainsi que les sels alcalins d'acides hydroxycarboxyldiphosphoniques et aminopolyposphoniques, par exemple le 1-hydroxyéthane - 1,1-diphosphonate disodique ou le sel hexasodique de l'acide amino - tris(méthylène)phosphonique). Les détergents peuvent, en outre, contenir des inhibiteurs usuels de grisaillement, notamment de la carboxyméthylcellulose.

Le mélange peut en outre contenir des substances servant à régler le pH comme le carbonate de sodium, le bicarbonate de sodium, le borate de sodium, l'acide lactique et l'acide citrique.

En ajoutant des substances détersives non ioniques, on peut augmenter le pouvoir détergent des compositions suivant l'invention. Ces substances détersives sont en particulier les produits de conden-

sation de l'oxyde d'éthylène avec des alcools gras, des alcools secondaires, des alcoylamines, des acides gras, des amides d'acides gras, des esters partiels d'acide gras et de polyalcoool, et des alcoylphénols. Dans la mesure où les composés cités sont de nature aliphatique, le radical hydrocarbure doit contenir 8-24 atomes de carbone, en particulier 12-18, et de préférence être ramifié. Dans le cas de composés aromatiques, la chaîne alcoyle, de préférence droite, contient habituellement 8-14 atomes de carbone. Le nombre des groupes oxyde d'éthylène et éventuellement des groupes oxyde de propylène introduits en supplément doit être choisi de façon telle que le point de trouble des composés soit supérieur à 10 °C. Cette condition est généralement remplie lorsque pour 3 atomes de carbone de la partie hydrophobe de la molécule, la partie hydrophile contient 1-3 groupes éther d'éthylèneglycol.

Si l'on veut encore diminuer le pouvoir moussant des détergents suivant l'invention, on introduit des surfactifs non ioniques du type mentionné plus haut dans lesquels quelques radicaux de propylèneglycol sont reliés soit à la chaîne polyéthylèneglycol par son extrémité opposée au radical hydrophobe, soit aux radicaux du glycérol. Le nombre de ces radicaux de propylèneglycol peut être de 1 à 5 selon la longueur de la chaîne éthylèneglycol et la grandeur du radical hydrophobe; de préférence, on utilise des composés dont la molécule contient 2-3 radicaux de propylèneglycol. Les points de trouble de ces derniers composés sont de préférence compris entre 10 et 30 °C. D'autres substances détersives non ioniques appropriées sont des produits d'addition d'oxyde d'éthylène à des éthers de polypropylèneglycol ou à des éthers éthoxylés d'éthylènediamine et de polypropylèneglycol, ou encore des oxydes d'amine et des esters d'acide gras et de sucre. Outre les substances détersives non ioniques, on peut aussi introduire dans les détergents doués d'une action d'avivage des surfactifs ampholytes comme les alcoylbétaines ou les alcoylsulfobétaines. On peut aussi utiliser des mélanges des substances détersives non ioniques et ampholytes ci-dessus.

Les détergents doués d'action d'avivage peuvent être sous forme solide, notamment pulvérulente, ou sous forme de solutions ou de pâtes. Outre les constituants mentionnés plus haut, ces préparations liquides peuvent aussi contenir des substances hydrotropes comme les alcoylbenzènesulfonates à faible poids moléculaire, l'urée, ainsi que des solvants organiques.

Les détergents suivant l'invention conviennent à toutes les espèces de matières textiles à base de fibres végétales, animales et synthétiques. Le linge traité se distingue par un excellent toucher doux et agréable. Etant donné leur faible pouvoir moussant et la possibilité d'opérer le lavage et l'avivage

en une seule opération, ils conviennent particulièrement à l'utilisation dans les machines à laver entièrement automatiques à tambour.

*Exemples.* — L'« alcali détersif » utilisé dans les exemples ci-après présente la composition suivante :

- 38,1 % de pyrophosphate tétrasodique;
- 31,2 % de triphosphate pentasodique;
- 9,4 % de silicate de sodium ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{ SiO}_2$ );
- 4,4 % de silicate de magnésium;
- 2,2 % de glycolate de cellulose Na;
- 14,2 % de sulfate de sodium;
- 0,5 % d'azurant optique du type de l'acide diamino-stilbènesulfonique.

A cet « alcali détersif », on ajoute des quantités variables de substances détersives non ioniques et des sels d'ammonium bis-quaternaire. La composition (% en poids) est indiquée par le tableau ci-après. Les essais d'application des détergents se font dans des conditions proches de la pratique, dans une machine à laver commerciale, entièrement automatique, à tambour. Dans une lessive qui contient 5 g/litre de détergent, on lave à des températures de 95 °C, en utilisant de l'eau de distribution d'une

dureté de 27° français et un rapport de bain de 1 : 10, des matières textiles de coton qui ont été durcies par des lavages répétés avec un détergent commercial à moussage inhibé. Il ne se produit pas de débordement de mousse. L'essai des échantillons textiles rincés et séchés est effectué par cinq spécialistes, le toucher de la matière textile étant noté comme suit :

- 1 = très doux;
- 2 = doux;
- 3 = moyen;
- 4 = rêche (aucune amélioration du toucher).

Le tableau indique la moyenne des cinq appréciations individuelles. Les abréviations EO et PO désignent respectivement les groupes éther d'éthylèneglycol et de propylèneglycol.

Pour démontrer l'effet technique relativement à l'état de la technique, on a effectué deux essais de comparaison A et B dans les mêmes conditions, en utilisant un composé cationique qui contient un seul atome d'azote quaternaire.

L'amélioration du toucher dans les essais de comparaison est très faible.

Exemple	Composition du détergent			Toucher
	Surfactif non ionique	Sel bis-quaternaire	Alcali détergent	
1.....	17 % alcool oléylique + 10 EO	33 % $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{C}_{10}\text{H}_{23}$ $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{CH}_3$ $n = 10 \quad \text{X} = \text{Cl}$	50	2
2.....	25 % <i>Idem</i>	25 % <i>Idem</i>	50	2
3.....	33 % <i>Idem</i>	17 % <i>Idem</i>	50	2
4.....	25 % <i>Idem</i>	25 % $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{27}$ $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{CH}_3$ $n = 12 \quad \text{X} = \text{Cl}$	50	2
5.....	33 % <i>Idem</i>	17 % <i>Idem</i>	50	2
6.....	20 % alcool oléylique + 12 EO + 3 PO	20 % <i>Idem</i>	60	2
7.....	10 % nonylphénol + 10 EO + 2 PO	40 % $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{27}$ $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{C}_2\text{H}_5$ $n = 2 \quad \text{X} = \text{Cl}$	50	2-3
8.....	17 % alcool gras $\text{C}_{12}-\text{C}_{13}$ + 10 EO	33 % $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{27}$ $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{C}_2\text{H}_5$ $n = 6 \quad \text{X} = \text{Cl}$	50	2
9.....	-	40 % comme exemple 4	60	1
10.....	-	40 % $\text{R}_1 = \text{R}_2 = 9,10$ dibromooctadécyle $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{CH}_3$ $n = 10 \quad \text{X} = \text{Br}$	60	2
11.....	-	40 % $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{oléyle}$ $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{C}_2\text{H}_5$ $n = 10 \quad \text{X} = \text{Cl}$	60	2
<i>Comparaison :</i>				
A.....	25 % alcool oléylique + 10 EO	25 % chlorure de diméthyl-diocetadécyl-ammonium	50	3-4
B.....	-	40 % <i>Idem</i>	60	3-4

Des détergents dont les propriétés correspondent à celles des mélanges ci-dessus présentent la composition suivante :

5-50 % en poids de sels d'ammonium bis-quaternaire;

5-50 % en poids de substances détersives non ioniques choisies parmi les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène avec des alcools gras, des alcoylamines, des acides gras, des amides d'acides gras et des alcoylphénols et leurs mélanges;

10-60 % en poids d'alcalis détersifs choisis parmi les pyrophosphates, tripolyphosphates, métaphosphates, silicates, carbonates, bicarbonates, borates et leurs mélanges;

0-30 % en poids de décolorant contenant de l'oxygène actif;

0-5 % en poids de séquestrants;

0-2 % en poids d'azurants optiques;

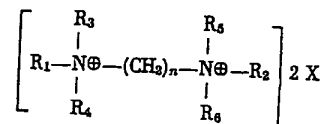
0,2-3 % en poids de glycolate de cellulose Na;

0-20 % en poids de constituants inertes comme les sels neutres et l'eau.

#### RÉSUMÉ

L'invention comprend notamment :

1° Un détergent peu moussant contenant des composés cationiques, des alcalis détergents et éventuellement des substances détersives non ioniques et dans lequel le constituant cationique est formé de composés d'ammonium bis-quaternaire répondant à la formule :



dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  désignent des radicaux alcoyle contenant 8-24 atomes de carbone,  $R_3$  à  $R_6$  désignent des radicaux alcoyle contenant 1-8 atomes de carbone,  $n$  désigne des nombres entiers de 2 à 24 et  $2 X^-$  représente la quantité équivalente de radicaux anioniques minéraux ou organiques, monovalents ou polyvalents;

2° Des modes d'exécution du détergent suivant 1°, présentant les particularités suivantes, considérées ensemble ou séparément :

a.  $R_1$  et  $R_2$  désignent des radicaux alcoyle de 12-20 atomes de carbone,  $R_3$  à  $R_6$  des radicaux alcoyle de 1-3 atomes de carbone et  $n$  des nombres entiers de 2 à 12;

b. La teneur en composés d'ammonium bis-quaternaire est de 2-60 % en poids;

c. La teneur en composés d'ammonium bis-quaternaire est de 5-50 % en poids;

d. La teneur en alcalis détersifs est de 10-60 % en poids;

e. La teneur en substances détersives non ioniques est de 5-50 % en poids.

Société dite : HENKEL & C<sup>ie</sup>, G. M. B. H.

Par procuration :

Michel LORDONNOIS